

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

NO. 35

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : D06M 10/02, 15/568, 15/21 // 101:12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37734
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09527 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 1999 (06.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 734.1 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSEN, Bernhard [DE/DE]; Roggendorfstrasse 65, D-51061 Köln (DE). KÜMMELER, Ferdinand [DE/DE]; Rheindorfer Strasse 63a, D-51371 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: WOOL WITH ANTIFELT FINISH AND METHOD FOR PROVIDING AN ANTIFELT FINISH			
(54) Bezeichnung: FILZFREI AUSGERÜSTETE WOLLE UND VERFAHREN ZUR FILZFREIAUSRÜSTUNG			
(57) Abstract  The invention relates to wool having an antifelt finish which in a first step a) is subjected to a plasma, in step b) is possibly treated with an aqueous dispersion of self-dispersing isocyanates, in step c) is treated with a softener and in step d) is possibly treated with an agent conferring an antislip finish. The wool treated in this manner is characterized by not only an excellent antifelt finish but also very good handling properties.			
(57) Zusammenfassung  Es wird filzfrei ausgerüstete Wolle bereitgestellt, die in einem ersten Schritt a) einem Plasma ausgesetzt wird, dann gegebenenfalls in Schritt b) mit einer wässrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate behandelt wird, anschließend in Schritt c) mit einem Weichmacher sowie in Schritt d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird. Die so behandelte Wolle besitzt nicht nur eine exzellente Filzfriausrüstung, sondern auch sehr gute Griffeigenschaften.			

33 233

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Filzfrei ausgerüstete Wolle und Verfahren zur Filzfreiausrüstung**

5 Die Erfindung betrifft filzfrei ausgerüstete Wolle und ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung durch Behandlung der Wolle mit einem Plasma sowie darauffolgend eine Nachbehandlung mit verschiedenen Ausrüstungsmitteln.

10 In der textilverarbeitenden Industrie besteht ein besonderes Interesse an einer Verringerung der Verfilzungsneigung von Wolle, insbesondere von Rohwolle bzw. unverarbeiteter Wolle. Üblicherweise wird die Verfilzung der Wolle durch Ausrüstung mit speziellen Hilfsmitteln herabgesetzt.

15 Isocyanate sind seit langem als Hilfsmittel zur Filzfreiausrüstung von Textilien bekannt und können, wie beispielsweise in DE-OS-19 04 802 beschrieben, in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, oder, wie in DE-OS-17 69 121 beschrieben, in wässriger Dispersion unter Zusatz von Emulgatoren. Sowohl organische Lösungsmittel als auch gegebenenfalls abwasserbelastende Emulgatoren sind heute aus ökologischen und gewerbehygienischen Erwägungen nicht mehr zeitgemäß. Entwickelt wurden daher selbstdispersierende Isocyanate sowie Formulierungen, welche  
20 mit möglichst geringen Mengen an Lösungsmitteln oder Emulgatoren als Hilfs- und Zusatzmittel auskommen.

DE-OS-17 94 221 beschreibt die Behandlung von Fasermaterialien mit Isocyanat-Präpolymeren, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten; diese Ausrüstung kann in  
25 Lösungsmitteln wie Perchlorethylen oder in wässriger Emulsion unter Einsatz von Hilfsemulgatoren angewendet werden.

US-A-3,847,543 offenbart ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, bei dem in wässriger Dispersion gleichzeitig aliphatische Isocyanate, OH-funktionelle Vernetzer und organometallische Katalysatoren anwesend sind. Obwohl dieses Ver-  
30

fahren in wässriger Phase abläuft, sind Hilfslösungsmittel und Emulgatoren erforderlich.

5 DE-OS-26 57 513 beschreibt ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, bei dem Wollgarn mit einer wässrigen Flotte behandelt wird, die ein Filzfreimittel enthält. Als Filzfreimittel werden reaktive Polyolefine, Umsetzungsprodukte aus Polyisocyanaten und Hydroxyverbindungen, Siliconpolymere, Aziridinverbindungen, Umsetzungsprodukte von Epoxiden mit Fettaminen und Dicarbonsäuren oder Polyamiden, Umsetzungsprodukte mit Thiosulfatendgruppen oder vorzugsweise Um-

10 setzungsprodukte mit Mercaptoendgruppen verwendet.

WO 95/30045 beschreibt ein Verfahren, in dem spezielle Isocyanate zur Filzfreiausrüstung von Wolle benutzt werden. Hier kann lösungsmittelfrei und ohne Emulgator gearbeitet werden, denn die verwendeten Isocyanate sind wasserdispergierbar. Zu-

15 nächst wird die Wolle einer Vorbehandlung durch oxidierende Agenzien unterzogen, gefolgt von einer Reduktionsbehandlung, bevor die wasserdispergierenden Isocyanate zum Einsatz kommen.

Im Stand der Technik wird ferner eine andere Methode zur Filzfreiausrüstung von

20 Wolle beschrieben, bei der die Wolle mit einem Plasma behandelt wird. Aus der DE-OS-43 44 428 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem die Wolle zur Filzfreiausrüstung einer Kombination aus Plasma- oder Coronavorbehandlung und enzymatischer Nachbehandlung unterworfen wird. Hierbei wird die Wolle vor der Enzym-Behandlung mit einer Lösung, die Sulfid-Ionen enthält, sensibilisiert.

25 In der DE 196 16 776 C1 wird ferner ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle beschrieben, bei dem feuchtes Wollmaterial mit einem Wassergehalt von 4 - 40 Gew.-% vor der Weiterverarbeitung zu textilen Geweben oder Bahnen einer Niederdruck-Plasmabehandlung unterworfen wird. Bei einem Druck von  $10^{-2}$  - 10 mbar

30 wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 600 sek einer Hochfrequenzentladung

einer Frequenz von 1 kHz - 3 GHz und einer Leistungsdichte von 0,001 - 3 W/cm<sup>3</sup> ausgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen.

5 Aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 36 542.6 ist ferner ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle bekannt, bei dem die Wolle zunächst ebenfalls einem Niederdruckplasma ausgesetzt und anschließend mit wässrigen Dispersionen selbstdispergierender Isocyanate nachbehandelt wird.

10 Alle vorgenannten Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle haben den gemeinsamen Nachteil, dass sich durch das Aufbringen der Mittel zur Filzfreiausrüstung die Griffeigenschaften der Wolle verschlechtern. Beobachtet wird häufig ein strohiger Griff der behandelten Wollmaterialien.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, Wolle zur Verfügung zu stellen, die zum einen eine Filzfreiausrüstung besitzt, d.h. nach der Weiterverarbeitung zu konfektionierter Ware in der Maschinenwäsche nicht oder nur in sehr geringem Maße verfilzt oder schrumpft, und zum anderen verbesserte Griffeigenschaften aufweist.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle

- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
- 25 b) gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
- c) dann mit einem Weichmacher sowie
- d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

30 Bevorzugt handelt es sich um filzfrei ausgerüstete Wolle, die

- 5
- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
  - b) mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie
  - d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle

- 10
- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
  - b) gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie
  - d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

15

Bevorzugt ist hierbei ebenfalls ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Wolle

- 20
- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
  - b) mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie
  - d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

- 25
- Die Plasmabehandlung der Wolle gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann entweder in Form einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei verringertem Druck oder in Form einer Coronabehandlung erfolgen.

- 30
- Bei der eingesetzten Wolle kann es sich um die unterschiedlichsten Wollmaterialien handeln, z.B. Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten oder ungefärbten Wollkammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn, -gestricke, -gewirke oder -stoffe.

Der Wassergehalt der Wolle beträgt dabei üblicherweise 4 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-%.

- 5 Die Niedertemperatur-Plasmabehandlung ist ausführlich in der DE 196 16 776 C1 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Die Wolle wird bei einem Druck von  $10^{-2}$  - 10 mbar über einen Zeitraum von 1 - 600 Sekunden einer Hochfrequenzentladung mit einer Frequenz von 1 kHz - 3 GHz und einer Leistungs-
- 10 dichte von 0,001 - 3 W/cm<sup>3</sup> unterworfen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen.

Die Durchführung erfolgt bevorzugt unter einem Druck von 0,1 - 1 mbar und über einen Zeitraum von 2 - 5 Minuten.

- 15 Das eigentliche Niedertemperatur-Plasma wird durch Einspeisung von elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich von 1 kHz - 3 GHz erzeugt. In einer bevorzugten Variante wird das Niedertemperatur-Plasma über eine Mikrowellenent-
- 20 ladung von 1 - 3 GHz erzeugt (Die Leistungsdichte an der Auskopplung beträgt insbesondere 0,1 - 15 W/cm<sup>2</sup>). Die elektromagnetische Strahlung kann hierbei kontinuierlich oder gepulst zugeführt werden. Bewährt hat sich insbesondere eine gepulste Hochfrequenzentladung mit einer Pulsfrequenz bis zu 10 kHz.

- Im Fall der zusätzlichen Verwendung von nicht polymerisierenden Gasen als Plasmaprozeßgase werden diese mit einer Durchflussrate von bis zu 200 l/h in den
- 25 Plasmabehandlungsraum eingelassen. Als nicht polymerisierende Gase sind insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, insbesondere Argon, Luft oder Mischungen dieser Gase geeignet.

- Konstruktion und apparative Anordnungen eines Niedertemperatur-Plasma-Reaktors
- 30 sind an sich bekannt. Vorzugsweise verwendet man einen elektrodenlos ausgeführten Reaktor mit einer Auskopplung für Mikrowellen. Die zu behandelnde Wolle wird be-

vorzugt unterhalb der Auskopplungseinheit plaziert. Der Abstand der Wolle zur Auskopplungseinheit beträgt bevorzugt 1 - 30 cm, insbesondere 2 - 10 cm. Nachdem man die zu behandelnde Wolle in den Reaktor eingebracht hat, wird dieser in geeigneter Weise mit Vakuumpumpen so evakuiert, dass der Druck während der Plasmabehandlung im Bereich von  $10^{-2}$  - 10 mbar, vorzugsweise von 0,1 - 1 mbar liegt. Bei kontinuierlichem Durchlaufbetrieb werden bevorzugt spezielle Vakuumschleusen angelegt, die eine strömungsfreie Ein- und Ausföhrung des Materials ermöglichen.

Alternativ zu dieser Ausführungsform der Niedertemperatur-Plasmabehandlung unter niedrigem Druck kann die Wolle auch einer Coronabehandlung bei einem Druck im Bereich von 100 mbar - 1,5 bar, bevorzugt bei Normaldruck, unterzogen werden. Die Coronabehandlung ist ausführlich in einer am gleichen Tag eingereichten deutschen Patentanmeldung beschrieben.

Bei der Coronabehandlung wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 60 Sekunden, bevorzugt 2-40 Sekunden und insbesondere 3-30 Sekunden, einer Hochfrequenzentladung mit einer Leistungsdichte von üblicherweise 0,01 - 5 Ws/cm<sup>2</sup> unterworfen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen. Geeignete nicht polymerisierende Gase sind Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase oder Gemische davon.

Das eigentliche Plasma wird durch Anlegen einer Wechselspannung von 1-20 kV im Frequenzbereich zwischen 1kHz - 1 GHz, bevorzugt 1-100 kHz an Elektroden erzeugt, wobei ein oder beide Pole mit einem Isolatormaterial versehen sind. Die Wechselspannung kann dabei entweder kontinuierlich oder mit Einzelpulsen bzw. mit Pulszügen und dazwischenliegenden Pausen zugeföhrt werden.

Konstruktion und apparative Anordnungen eines Corona-Reaktors sind an sich bekannt und beispielsweise in der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 197 31 562 beschrieben. Bevorzugt wird die Corona-Behandlung über elektrische Entladungen im Normaldruckbereich durchgeführt, indem die zu be-



handelnde Wolle zunächst in ein geschlossenes, dichtes Behandlungsgehäuse eingeführt, dort mit dem Arbeitsgas, d.h. dem oben erwähnten nicht polymerisierenden Gas, beladen und anschließend in einem Spalt zwischen mindestens zwei Behandlungselektroden einer elektrischen Barriereentladung ausgesetzt wird. Der Abstand des Wollmaterials zu den Behandlungselektroden beträgt 0 - 15 mm, bevorzugt 0,1 - 5 mm und insbesondere 0,3 - 2 mm. Die Behandlungselektroden sind bevorzugt als drehbare Walzen ausgebildet, von denen eine oder beide mit elektrisch festem dielektrischem Material beschichtet sind.

Die Durchführung der Coronabehandlung bei einem Druck im Bereich von 100 mbar bis 1,5 bar, bevorzugt bei Normaldruck, hat im Vergleich zur Niederdruck-Plasmabehandlung bei  $10^{-2}$  - 10 mbar den Vorteil, dass die apparative Anordnung sehr viel weniger aufwendig ist als bei der Niederdruck-Behandlung. Es sind keine Vakuumpumpen erforderlich, und es entfällt auch die Anbringung spezieller Vakuumschleusen.

Die besondere Wirkung der Plasmabehandlung in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens könnte wie folgt erklärt werden. Die in der Faser vorhandene Flüssigkeit desorbiert während des Verfahrens als Wasserdampf/gas von der Faseroberfläche. Es kommt zur Ausbildung von energiereichen Elektronen, Ionen sowie hochangeregten neutralen Molekülen bzw. Radikalen, die auf die Oberfläche der Faser einwirken, wobei der von der Faser desorbierte Wasserdampf bewirkt, dass in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Faseroberfläche besonders reaktive Teilchen gebildet werden, die auf die Oberfläche einwirken.

Im Anschluss an die Plasmabehandlung der Wolle in Schritt a) wird eine Nachbehandlung mit verschiedenen Ausrüstungsmitteln durchgeführt. Der fakultative Schritt b) umfasst die Behandlung der Wolle mit einer wässrigen Dispersion von selbst-dispergierenden Isocyanaten. Bevorzugt wird Schritt b) im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt. Die einsetzbaren selbstdispergierenden Isocyanate sind Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Akten-

zeichen 197 36 542.6. Sie haben einen Isocyanatgehalt von 1 - 25 Gew.-%, gerechnet als NCO (mit einem Molekulargewicht von 42 g/mol), und sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von:

5 I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 mit

II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel I,

10 
$$R^1R^2N-(CHX-CHY-O)_n-CHX-CHY-ZH \quad (1)$$

wobei

n eine Zahl von 3 - 70 darstellt,

15 X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, dass einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muss,

20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylreste bedeuten, wobei für den Fall, dass R<sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylrest ist, R<sup>2</sup> auch Wasserstoff sein kann, und weiterhin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam auch einen -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- Alkylrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder  
25 oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und

Z für O, S oder NH steht,

und gegebenenfalls

30

III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische und/oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten,

und gegebenenfalls

5

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

Der Begriff "selbstdispersgierend" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, dass die Isocyanate in einer Konzentration von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, in Wasser feinteilige Dispersionen mit Partikelgrößen von <500 nm ergeben (gemessen mittels Ultrazentrifuge).

10

Zur Herstellung der selbstdispersgierenden Isocyanate sind folgende Verbindungen geeignet:

15

I) Nicht modifizierte (d.h. nicht zuvor mit OH-funktionellen Verbindungen umgesetzt), aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2. Bevorzugt werden dabei aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate, welche Uretdion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisen und die in an sich bekannter Weise aus aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten hergestellt werden können.

20

25

Als aliphatische bzw. cycloaliphatische Diisocyanate sind zum Beispiel 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan, 4,4-Di-

30

isocyanato-dicyclohexylmethan oder beliebige Gemische der zuvor genannten Diisocyanate geeignet.

Als aromatische Diisocyanate sind beispielsweise Toluylendiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin und Diphenylmethandiisocyanat geeignet.

Bei den bevorzugten, Uretdion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24 Gew.-% handelt es sich im wesentlichen um die trimeren Reaktionsprodukte von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan sowie die entsprechenden höheren Homologen.

Besonders bevorzugt werden weitgehend Uretdiongruppen-freien, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate des genannten mittleren NCO-Gehaltes eingesetzt. Sie können durch an sich bekannte katalytische Trimerisierung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan unter Isocyanurat-Bildung erhalten werden und weisen vorzugsweise eine mittlere NCO-Funktionalität von 3,2 - 4,2 auf. Bevorzugt sind auch die durch Reaktion von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem Überschuss an Wasser oder in Gegenwart wasserabspaltender Reaktionspartner in bekannter Weise erhaltenen, im wesentlichen Biuretgruppen aufweisenden trimeren Polyisocyanate mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24 Gew.-%.

II) Unter den Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1 sind die Polyalkylenoxidalkohole bevorzugt ( $Z = O$  in Formel 1). Aus den Polyalkylenoxidalkoholen können durch Umsetzung mit  $NH_3$  Polyalkylenoxidamine ( $Z = NH$  in Formel 1) und mit  $H_2S$  Polyalkylenoxidthiole ( $Z = S$  in Formel 1) erhalten werden.

Die somit auch den Polyalkylenoxidaminen und -thiolen zugrundeliegenden Polyalkylenoxidalkohole enthalten im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6-60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül und sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich. Als Startermoleküle können Verbindungen der Formel  $R^1R^2NH$  eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich je nach Bedeutung von  $R^1$  und  $R^2$  um sekundäre Amine oder Säureamide. Gemäß der für Formel 1 genannten Definition von  $R^1$  und  $R^2$  kann für den Start der Alkoxylierungsreaktion auch Morpholin als heterocyclische Stickstoffverbindung eingesetzt werden. Zu identischen Verbindungen gelangt man ferner, wenn man als Startermoleküle für die Alkoxylierungsreaktion Verbindungen der Formel  $R^1R^2N-CHX-CHY-OH$  verwendet, wie z.B. 2-Morpholinoethanol. Des weiteren als Starter verwendbar sind auch Acylierungsprodukte von Ethanolamin, z.B. Acetylethanolamin.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die einzeln oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder zusammen im Gemisch zur Alkoxylierung eingesetzt werden können. Den Polyalkylenoxidalkoholen liegen in diesem Fall entweder reine Polyethylenoxide oder gemischte Polyethylenoxide/propylenoxide zugrunde. Besonders geeignet sind solche Polyalkylenoxidalkohole, die im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6-60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten und bei denen die Alkylenoxideinheiten bevorzugt zu mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Mol-%, aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

III) Bei den NCO-reaktiven Verbindungen, welche anionische, kationische und/oder potentielle anionische oder kationische Gruppen enthalten, handelt es sich üblicherweise um

- i) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS-43 19 571 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,

5

- ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS-195 20 092 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,

10

- iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, wie sie ebenfalls in der DE-OS-195 20 092 beschrieben werden,

15

- iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die in an sich bekannter Weise durch Alkylierung oder Protonierung, wie in EP-A-0 582 166 beschrieben, aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind.

20

Selbstverständlich können auch beliebige Gemische solcher NCO-reaktiver Verbindungen, sofern chemisch sinnvoll, beispielsweise aus den Gruppen i) und iv) oder aus den Gruppen ii) und iv) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

25

- IV) Bei den gegebenenfalls anwesenden Hilfs- und Zusatzstoffen handelt es sich beispielsweise um Netzmittel, Tenside, Schaumverhinderer oder Aufziehhilfsmittel. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe können entweder inert oder aber reaktiv gegenüber den Isocyanatgruppen sein.

30

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, nicht modifizierten Polyisocyanate I können auch in Kombination mit externen, d.h. zusätzlichen ionischen oder nichtionischen Emulgatoren verwendet werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. XIV/1, Teil 1, Seite 190-208  
5 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961) sowie in der US-A-3,428,532 und EP-A-0 013 112 beschrieben. Die Emulgatoren werden in einer die Dispergierbarkeit gewährleistenden Menge eingesetzt.

Falls zunächst Polyisocyanate I) mit Polyalkylenoxidalkoholen II) umgesetzt werden,  
10 so kann diese Umsetzung in an sich bekannter Weise, unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von mindestens 2:1, im allgemeinen von 4:1 bis ca. 1000:1 erfolgen. Bei Einsatz von Polyethylenoxidalkoholen werden hierbei Polyethylenoxid-modifizierte Polyisocyanate erhalten, die eine mittlere NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 vorzugsweise von 2,0 - 4,0, einen Gehalt an aliphatisch  
15 oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 12,0 - 21,5 Gew.-% und einen Gehalt an innerhalb von Polyethylenoxidketten angeordneten Ethylenoxideinheiten, gerechnet als  $C_2H_4O$  mit einem Molekulargewicht von 44 g/mol, von 2 - 20 Gew.-% besitzen, wobei die Polyethylenoxidketten im statistischen Mittel 3 - 70  
20 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

Die Ausgangskomponenten I), II) und gegebenenfalls III) können in beliebiger Reihenfolge unter Ausschluss von Feuchtigkeit, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, umgesetzt werden. Mit steigender Menge an Komponente II) wird eine höhere Viskosität des Endproduktes erreicht. Wenn die Viskosität über 100 m Pas ansteigt, so  
25 ist es sinnvoll, in Gegenwart eines Lösungsmittels zu arbeiten, das vorzugsweise mit Wasser mischbar, aber gegenüber dem Polyisocyanat inert ist. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Alkyletheracetate, Glykoldiester, Toluol, Carbonsäureester, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

Durch die Mitverwendung an sich bekannter Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Mengen von 10 - 1000 ppm,

bezogen auf die Komponenten I), II) und gegebenenfalls III), kann die Umsetzung der Komponenten beschleunigt werden. Die Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich von 10 - 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 80°C durchgeführt. Der Verlauf der Umsetzung wird dabei unter Bestimmung des NCO-Gehaltes durch Titration oder durch Aufnahme von IR-Spektren und Auswertung der NCO-Bande bei 2260-2275 cm<sup>-1</sup> verfolgt. Die Umsetzung ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vorgegebener Stöchiometrie im Fall des vollständigen Umsatzes erreicht wird. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 24 Stunden ausreichend. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden selbstdispersierenden Isocyanate.

In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, die erfindungsgemäß in Schritt b) einzusetzenden selbstdispersierenden Isocyanate herzustellen durch Mischen von

- 1) nicht modifizierten Polyisocyanaten I),
- 2) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit NCO-reaktiven Verbindungen III) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis der NCO-reaktiven Gruppen der Verbindungen III) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 - 1000) beträgt, und
- 3) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und/oder -thiolen II) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis der NCO-reaktiven Gruppen der Komponente II) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 - 1000) beträgt.

Bei dieser Herstellungsvariante sind die Anzahl der NCO-reaktiven Äquivalente, der Polyalkylenoxidgehalt, der NCO-Gehalt und die NCO-Funktionalität durch entsprechende Einwaagen der obigen drei Komponenten vom Fachmann so einzustellen.



dass das erhaltene Gemisch die für die Wasserdispergierbarkeit erforderliche Zusammensetzung hat, wobei die bereits genannten Vorzugsbereiche gelten.

5 Die selbstdispergierbaren Isocyanate sind technisch gut handhabbar und viele Monate unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil.

10 Die selbstdispergierbaren Isocyanate werden in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise ohne organische Lösungsmittel eingesetzt. Aufgrund ihrer Selbstdispergierbarkeit sind diese Isocyanate bei Temperaturen bis 100°C in Wasser ohne Einwirkung hoher Scherkräfte leicht zu emulgieren. Die Isocyanat-Konzentration in der Emulsion kann dabei bis zu 70 Gew.-% betragen. Es ist aber vorteilhafter, Emulsionen mit einer Isocyanat-Konzentration von bis zu 50 Gew.-% herzustellen, die dann vor der Dosierstelle gegebenenfalls noch weiter verdünnt werden können. Zur Emulgierung eignen sich die in der Technik üblichen Misch-

15 aggregate (Rührer, Mischer mit Rotor-Stator-Prinzip oder Hochdruckemulgiermaschinen). In der Regel reicht ein statischer Mischer aus. Die erhaltenen Emulsionen besitzen eine Verarbeitungszeit von bis zu 24 Stunden, die von der Struktur der eingesetzten selbstdispergierbaren Isocyanate, insbesondere von deren Gehalt an basischen N-Atomen abhängt.

20

Die Behandlung der Wolle mit der wässrigen Dispersion der selbstdispergierenden Isocyanate in Schritt b) erfolgt nach üblichen Verfahren des Standes der Technik. Geeignet ist beispielsweise eine diskontinuierliche Arbeitsweise im Ausziehverfahren oder eine kontinuierliche Arbeitsweise durch Tauchen, Walzenauftrag,

25 Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation gegebenenfalls unter Verwendung von Färbeapparaten, Rührwerken etc. zur Bewegung der Behandlungsflotte. Das Flottenverhältnis ist in weiten Grenzen wählbar und kann im Bereich von 1: (5 - 20), bevorzugt von 1: (5 - 10), liegen.

30 In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die folgenden Substanzklassen als Weichmacher einsetzbar: Fettsäureamide, Esterquats, quartäre Fettsäureamide,

Betaine, Fettsäuresarkoside, Aminosilicone, Polyethylenwachsemulsionen, Siliconemulsionen.

5 In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Wollmaterial gegebenenfalls mit Schiebefestmitteln behandelt. Bei den Schiebefestmitteln handelt es sich um Appreturen, die bewirken, dass in Geweben und Gewirken, die später aus der Wolle hergestellt werden, ein Verschieben von Schuss- und Kettfäden gegeneinander verhindert wird. Prinzipiell unterscheidet man bei den Schiebefestmitteln solche, die eine Verrauhung der Faseroberfläche bewirken, und solche, die die Faseroberfläche  
10 abstumpfen und die Fäden verkleben können.

Als Schiebefestmittel zur Verrauhung der Faseroberfläche sind insbesondere Kieselsäuresole geeignet. Hierbei handelt es sich um wässrige Lösungen von annähernd kugelförmigen, kolloidal ungelösten Polykieselsäure-Molekülen mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von üblicherweise 30 - 60 %. Solche Kieselsäuresole lassen sich jahrelang unverändert lagern. Je nach Teilchengröße der Partikel ist Kieselsäuresol milchig trüb bis farblos klar. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt in der Regel 5 bis  
15 150 nm. Die prinzipielle Herstellung erfolgt durch Behandeln wässriger Alkalisilicat-Lösungen (Wasserglas) mit Ionenaustauschern und Stabilisierung durch wenig  
20 Alkali. Die Kieselsäuresole sind in verschiedenen Einstellungen (anionaktiv, kationaktiv sowie nichtionogen) kommerziell erhältlich.

Bei den Schiebefestmitteln, die die Faseroberfläche abstumpfen und die Fäden verkleben, handelt es sich vorwiegend um Kunststoffdispersionen und Naturharze. Geeignet sind beispielsweise Kunststoffdispersionen auf einer Polyvinyl-, Polyacryl-,  
25 Polymethacryl-, Polystyrol- oder Polybutadien-Basis. Besonders geeignet sind Polyvinylalkohole, Polyacrylate sowie geblockte Isocyanatharze und hydrophilierte Isocyanatharze.

30 Das Aufbringen der Weichmacher in Schritt c) und der Schiebefestmittel in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt entweder diskontinuierlich im Auszieh-

verfahren oder kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation.

5 Das Isocyanat b) wird mit 0,1-5 Gew.-%, bevorzugt mit 0,5 - 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte eingesetzt. Der Weichmacher c) wird mit 1 bis 4 Gew.-%, bevorzugt mit 2-4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte verwendet. Das Schiebefestmittel wird in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte, eingesetzt.

10 In einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Wolle

- a) nach der Plasmavorbehandlung
- 15 b) mit der wässrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate behandelt wird und
- c) abschließend mit einem Weichmacher behandelt wird.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst in diesem Fall im Anschluss an Schritt a) also nur die beiden Nachbehandlungsschritte b) und c). In einer weiteren Variation dieser Ausführungsform kann nach Schritt a) auch zunächst die Nachbehandlung mit dem Weichmacher c) und anschließend die Behandlung mit der wässrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate b) durchgeführt werden. Möglich ist auch eine gemeinsame Behandlung des plasmabehandelten Wolle mit dem Weichmacher c) sowie

25 der wässrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate b).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren nach der Plasmavorbehandlung a) alle drei Nachbehandlungsschritte b), c) und d). Die Reihenfolge der Nachbehandlungen b), c) und d) des gemäß Schritt a) vorbehandelten Wollmaterials kann auch dahingehend variiert werden, dass die Be-

30 handlungen b) und c) zusammen vorgenommen werden und anschließend die Nach-

- behandlung mit dem Schiebefestmittel gemäß d) ausgeführt wird. Es ist auch möglich, zunächst die Nachbehandlung gemäß c), danach gemäß b) und abschließend gemäß d) durchzuführen. Sofern als Schiebefestmittel d) ein anionisches oder kationisches Kiesel sol eingesetzt wird, werden die Nachbehandlungsschritte bevorzugt in der Reihenfolge b), c), d) oder c), b), d) durchgeführt.
- 5

### Beispiele

Sofern nachfolgend Prozentangaben aufgeführt sind, so handelt es sich um Gewichtsprozent.

5

#### B) Selbstdispersgierende Isocyanate

##### **B1) Selbstdispersgierendes Isocyanat**

85 Gew.- Teile eines Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von 22,5 %, bestehend im wesentlichen aus trimerem Hexamethylendiisocyanat, werden bei 60°C mit 15 Gew.-  
10 Teilen eines auf Morpholin gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 420 umgesetzt. Das entstehende Produkt hat einen NCO-Gehalt von 16,5 % und eine Viskosität von 2550 mPas bei 25 °C. Das Produkt lässt sich durch einfaches Rühren mit einem Glasstab sehr gut in einem wassergefüllten  
15 Becherglas dispersgieren. Die rechnerische NCO-Funktionalität beträgt  $F = 2,76$ .

##### **B2) Selbstdispersgierendes Isocyanat**

85 Gew.- Teile eines Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von 22,5 %, bestehend im wesentlichen aus trimerem Hexamethylendiisocyanat, werden bei 60°C mit 15 Gew.-  
20 Teilen eines Polyethylenglykolmonomethylethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 umgesetzt. Das entstehende Produkt hat einen NCO- Gehalt von 17 % und eine Viskosität von 1500 mPas bei 25°C. Das Produkt lässt sich durch einfaches Rühren mit einem Glasstab sehr gut in einem wassergefüllten Becherglas dispersgieren. Die rechnerische NCO-Funktionalität beträgt  $F = 2,7$ .

25

**C) Weichmacher****C1) Weichmacher**

Der Weichmacher C1 besitzt folgende Zusammensetzung:

5	10,3 Gew.-Teile	Polydimethylsiloxan
	9,5 Gew.-Teile	Amid aus Myristinsäure und Ethylendiamin
	4,0 Gew.-Teile	eines mit 3,6 mol Ethylenoxid umgesetzten C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub> -Alkohols
	0,2 Gew.-Teile	Isobutanol
	76,0 Gew.-Teile	Wasser

10

**C2) Weichmacher**

Der Weichmacher C2 besitzt folgende Zusammensetzung:

	2,3 Gew.-Teile	Amid aus Stearinsäure und technischer Behensäure mit Aminoethylethanolamin und N,N- Dimethylamino-n-propylamin, quaterniert mit Dimethylsulfat
15	3,2 Gew.-Teile	Polydimethylsiloxan
	17,0 Gew.-Teile	Amid aus technischer Behensäure und Triethylentetramin angesäuert mit Essigsäure
	12,0 Gew.-Teile	kationisch emulgiertes Polyethylenoxidwachs
20	20,9 Gew.-Teile	Fettsäureamid mit nichtionischem Emulgator
	44,6 Gew.-Teile	Wasser

**C3) Weichmacher**

Der Weichmacher C3 besitzt folgende Zusammensetzung:

25	80,0 Gew.-Teile	nichtionische Polyethylenoxidwachseemulsion
	5,0 Gew.-Teile	Polyethersiloxan
	1,4 Gew.-Teile	eines Salzes aus Dibutylphosphat und Diethanolamin
	1,0 Gew.-Teile	eines mit 10 mol Ethylenoxid umgesetzten C <sub>12-13</sub> -Fettalkohols
	12,0 Gew.-Teile	Wasser
30	0,6 Gew.-Teile	Duftstoff



rüstung. Ferner wird von 4 Personen durch unabhängiges Vergleichen des Griffes dieser Wollkammzugproben die Griffrangfolge ermittelt (Noten von 1 (bester Griff) bis 12 (schlechtester Griff)).

- 5 Die folgende Tabelle (I) enthält die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers, der Filzdichte und der Griffrangfolge.

Tabelle (I):

Beispiel	1	2	3	4
selbstdispersierendes Isocyanat	B2	B1	B2	B1
Weichmacher	C1	C1	C2	C2
Filzkugeldurchmesser [cm]	2,282	2,246	3,019	2,869
Filzdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,161	0,169	0,069	0,081
Griffrangfolge	12	9	10	7

10

#### Beispiele 5-8

(Reihenfolge der Behandlungsschritte: a), b), c))

- 15 Zunächst wird feuchter Wollkammzug analog zu den Beispielen 1-4 einer Plasmabehandlung unterworfen und danach auf einem Labor-Foulard mit einer wässrigen Dispersion des jeweiligen selbstdispersierenden Isocyanates (Konzentration des Isocyanates: 25 g/l Pufferlösung (Natriumacetat-Eisessig-Puffer)) behandelt (Flottenaufnahme 80 %). Nach Trocknung an der Luft wird der so vorbehandelte Wollkammzug im Wasserbad mit einer 2 %igen wässrigen Lösung des jeweiligen Weichmachers behandelt. Danach wird der nasse Kammzug durch Abschleudern von überschüssiger Weichmacherlösung befreit. Nach Ausspülen mit Wasser und Trocknung an der Luft wird der Kammzug nach dem Aachener Filzkugelttest (IWTO Norm 20-69) auf die Güte der Filzfreiausrüstung untersucht. Ferner wird von 4 Personen durch unabhängiges Vergleichen des Griffes dieser Wollkammzugproben die Griff-
- 20



rangfolge ermittelt.

Die folgende Tabelle (II) enthält die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers, der Filzdichte und der Griffrangfolge.

5

Tabelle (II):

Beispiel	5	6	7	8
selbstdispersierendes Isocyanat	B2	B1	B2	B1
Weichmacher	C1	C1	C2	C2
Filzkugeldurchmesser [cm]	2,842	3,189	3,181	2,681
Filzdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,083	0,059	0,059	0,099
Griffrangfolge	2	4	6	1

**Beispiele 9-12:**

10 (Reihenfolge der Behandlungsschritte: a), b), c), d))

Zunächst wird feuchter Wollkammzug, wie in den Beispielen 1-4 beschrieben, einer Plasmabehandlung unterworfen und danach auf einem Labor-Foulard mit einer wässrigen Dispersion des jeweiligen selbstdispersierenden Isocyanates (Konzentration des Isocyanats: 25 g/l Pufferlösung (Natriumacetat-Eisessig-Puffer)) behandelt

15 (Flottenaufnahme 80 %). Nach Ausspülen mit Wasser und Trocknung an der Luft wird der so vorbehandelte Wollkammzug im Wasserbad zuerst mit einer 2 % wässrigen Lösung des jeweiligen Weichmachers behandelt. Danach wird der nasse Kammzug durch Abschleudern von überschüssiger Weichmacherlösung befreit.

20 Nach Trocknung an der Luft wird der Kammzug, ebenfalls im Wasserbad, mit einer 1%igen wässrigen Lösung des Schiebefestmittels behandelt. Nach Abquetschen und vollständigem Trocknen an der Luft wird der Kammzug nach dem Aachener Filzkugelttest (IWTO Norm 20-69) auf die Güte der Filzfreiausrüstung untersucht. Ferner wird von 4 Personen durch unabhängiges Vergleichen des Griffes dieser Wollkamm-

zugproben die Griffrangfolge ermittelt.

Die folgende Tabelle (III) enthält die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers, der Filzdichte und der Griffrangfolge.

5

Tabelle (III):

Beispiel	9	10	11	12
selbstdispersierendes Isocyanat	B2	B1	B2	B1
Weichmacher	C1	C1	C2	C2
Schiebefestmittel	D1	D1	D1	D1
Filzkugeldurchmesser [cm]	3,298	2,610	3,274	2,825
Filzdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,053	0,107	0,054	0,085
Griffrangfolge	8	5	11	3

### Beispiele 13-16

- 10 (Reihenfolge der Behandlungsschritte: a), b), c), d) );  
Vergleich verschiedener Schiebefestmittel

- 15 Analog zu den Beispielen 1-12 wird Wollkammzug zunächst einer Corona-behandlung unterworfen und anschließend mit einer 10 g/l des wasserdispergierbaren Isocyanates B2 enthaltenden wässrigen Flotte behandelt und auf einem Labor-Foulard auf eine Flottenaufnahme von 80 % abgequetscht. Nach Ausspülen mit Wasser und nach Trocknung an der Luft wird der so vorbehandelte Wollkammzug im Wasserbad zuerst im Aufziehverfahren einer Behandlung mit einer 2 % wässrigen Lösung des jeweiligen Weichmachers unterzogen. Danach wird der nasse Kammzug durch Abschleudern von überschüssiger Weichmacherlösung befreit. Nach Trocknen an der Luft wird der Kammzug, ebenfalls im Wasserbad, im Aufziehverfahren mit einem Schiebefestmittel behandelt (Konzentration des Schiebefestmittels: 1% ig in Wasser). Nach Abquetschen, Ausspülen und vollständigem Trocknen an der Luft
- 20

wird der Kammzug nach dem Aachener Filzkugelttest (IWTO Norm 20-69) auf die Güte der Filzfreiausrüstung untersucht.

- 5 Die folgende Tabelle (IV) gibt Aufschluss über die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers und der Filzdichte.

Tabelle (IV)

Beispiel	13	14	15	16
selbstdispersierendes Isocyanat	B2	B2	B2	B2
Weichmacher	C1	C3	C1	C3
Schiebefestmittel	D2	D2	D1	D1
Filzkugeldurchmesser [cm]	3,439	3,742	3,619	3,796
Filzdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,047	0,037	0,040	0,035

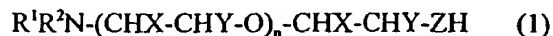
**Patentansprüche**

1. Filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle
- 5           a)     in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,  
          b)     gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender  
                  Isocyanate behandelt wird,  
          c)     dann mit einem Weichmacher sowie  
          d)     gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt  
10           wird.
2. Filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle
- a)     in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,  
15          b)     mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate  
                  behandelt wird,  
          c)     dann mit einem Weichmacher sowie  
          d)     gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt  
20           wird.
3. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich bei der Wolle um Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten  
oder ungefärbten Wollkammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn,  
-gestricke, -gewirke oder -stoffe handelt.
- 25
4. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass die in Schritt b) verwendeten selbstdispergierenden Isocyanate einen Iso-  
cyanatgehalt von 1 - 25 Gew.-%, gerechnet als NCO (mit einem Molekularge-  
wicht von 42 g/mol) besitzen und erhältlich sind durch Umsetzung in be-  
30           liebiger Reihenfolge von

I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 mit

II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und/oder -thiolen der Formel I,

5



wobei

10

n eine Zahl von 3 - 70 darstellt,

X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, daß einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muss,

15

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylreste bedeuten, wobei für den Fall, dass R<sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylrest ist, R<sup>2</sup> auch Wasserstoff sein kann, und weiterhin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam auch einen -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Alkylrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und

20

25

Z für O, S oder NH steht,

und gegebenenfalls

30

III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische und/oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten,

und gegebenenfalls

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

5

5. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Polyisocyanate I) nicht modifizierte, aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Isocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 sind.

10

6. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyalkylenoxidalkohole, -amine und/oder -thiole gemäß Formel 1 im statistischen Mittel 6–60 und bevorzugt 7–20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten.

15

7. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyethylenoxid/propylenoxidalkohole, -amine und/oder thiole handelt, die bevorzugt einen Anteil von mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-% an Ethylenoxideinheiten, bezogen auf die Summe aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten, aufweisen.

20

8. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die NCO-reaktiven Verbindungen III)

25

- i) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen,
- ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen,
- iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, oder

30

- iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die durch Alkylierung oder Protonierung aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind,

5 darstellen.

9. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) als Weichmacher Fettsäureamide, Esterquarts, quartäre Fettsäureamide, Betaine, Fettsäuresarkoside, Aminosilicone, Polyethylenwachsemlulsionen oder Siliconemulsionen verwendet werden.
10. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) als Schiebefestmittel anionische oder kationische Kieselsole, geblockte Isocyanatharze, hydrophilierte Isocyanatharze, Polyacrylate oder Polyvinylalkohole verwendet werden.
11. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle
- 20 a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,  
b) gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispersierender Isocyanate behandelt wird,  
c) dann mit einem Weichmacher sowie  
25 d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.
12. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung b) des gemäß Schritt a) vorbehandelten Wollmaterials entweder diskontinuierlich im Auszugverfahren oder
- 30

kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation erfolgt.

- 5      13.    Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlungen b) und c) zusammen vorgenommen werden und anschließend die Nachbehandlung d) vorgenommen wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/09527

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M10/02 D06M15/568 D06M15/21 //D06M101:12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 19611 A (HEINE ELISABETH ;HOECKER HARTWIG (DE); DYBDAL LONE (DK); NOVONORDI) 27 June 1996 (1996-06-27) page 2, line 15 - line 23 page 3, line 7 - line 13 page 3, line 22 - line 27	1,3,9,11
Y	page 4, line 18 - line 26 page 9, line 3 - line 6	1-3,9,11
Y	page 9, line 31 -page 10, line 17 page 16, line 20 -page 17, line 7; claims 10,17,27	9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29 November 1996 (1996-11-29) & JP 08 188969 A (UNITIKA LTD), 23 July 1996 (1996-07-23) abstract	1-3,9,11
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2000

Date of mailing of the international search report

21/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 051 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09527

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 16 776 C (BAYER AG) 18 September 1997 (1997-09-18) cited in the application column 4, line 1 - line 6	1-13
A	T.MERTEN, H.THOMAS, H.HÖCKER: "Potentielle Einsatzgebiete der der Plasmatechnologie in der Textilveredlung" 1997, TASCHENBUCH FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE, VERLAG SCHIELE UND SCHÖN , BERLIN, SEITE 297FF XP002132537 page 1 -page 8	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/09527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9619611 A	27-06-1996	AU 4298696 A	10-07-1996
		AU 5012199 A	25-11-1999
		BR 9510216 A	04-11-1997
		CN 1170448 A	14-01-1998
		EP 0799344 A	08-10-1997
		HU 77196 A	02-03-1998
		JP 10511437 T	04-11-1998
		PL 321426 A	08-12-1997
		TR 960604 A	21-07-1996
JP 08188969 A	23-07-1996	NONE	
DE 19616776 C	18-09-1997	AU 2697097 A	19-11-1997
		WO 9741293 A	06-11-1997
		EP 0904443 A	31-03-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 99/09527

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 D06M10/02 D06M15/568 D06M15/21 //D06M101:12		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D06M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 19611 A (HEINE ELISABETH ;HOECKER HARTWIG (DE); DYBDAL LONE (DK); NOVONORDI) 27. Juni 1996 (1996-06-27) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 23 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 13 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 27	1,3,9,11
Y	Seite 4, Zeile 18 - Zeile 26 Seite 9, Zeile 3 - Zeile 6 Seite 9, Zeile 31 -Seite 10, Zeile 17	1-3,9,11
Y	Seite 16, Zeile 20 -Seite 17, Zeile 7; Ansprüche 10,17,27	9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29. November 1996 (1996-11-29) & JP 08 188969 A (UNITIKA LTD), 23. Juli 1996 (1996-07-23) Zusammenfassung	1-3,9,11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  8. März 2000		Abendedatum des internationalen Recherchenberichts  21/03/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo rl, Fax (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Beauftragter  Koegler-Hoffmann, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/09527

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 16 776 C (BAYER AG) 18. September 1997 (1997-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 6	1-13
A	T.MERTEN, H.THOMAS, H.HÖCKER: "Potentielle Einsatzgebiete der der Plasmatechnologie in der Textilveredlung" 1997, TASCHENBUCH FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE, VERLAG SCHIELE UND SCHÖN , BERLIN, SEITE 297FF XP002132537 Seite 1 -Seite 8	

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9619611 A	27-06-1996	AU 4298696 A	10-07-1996
		AU 5012199 A	25-11-1999
		BR 9510216 A	04-11-1997
		CN 1170448 A	14-01-1998
		EP 0799344 A	08-10-1997
		HU 77196 A	02-03-1998
		JP 10511437 T	04-11-1998
		PL 321426 A	08-12-1997
		TR 960604 A	21-07-1996
JP 08188969 A	23-07-1996	KEINE	
DE 19616776 C	18-09-1997	AU 2697097 A	19-11-1997
		WO 9741293 A	06-11-1997
		EP 0904443 A	31-03-1999